



- ACSAD - DIVISION DES SOLS

SS/P7/78

# SPECTROSCOPIE D ABSORPTION ATOMIQUE

Optimisation des Parametres Instrumentaux

- DAMAS 1978 -

THE ARAB CENTER  
FOR THE STUDIES OF ARID ZONES AND DRY LANDS  
( A C S A D )

**THE ARAB CENTER**  
For The Studies of Arid Zones & Dry Lands  
**( A C S A D )**

P. O. Box. 2440 Damascus Syria

Cable : ACSAD - Damascus Phon <sup>111718</sup>  
<sub>111913</sub>

**ACSAD** is an intergovernmental autonomous Organization, established by the Arab League in 1971 with its headquarters in Damascus, Syria. It may open branch offices in other Arab States

Its main objectives include regional research programmes and studies related to arid zones such as water resources, soils, plants and animal production as well as :

- training of Arab scientists
- exchange of knowledge and experience among Arab States
- cooperation with other Arab and International Organizations

The head of the executive authority is the Director General

The Administration Board is composed of country representatives, one from each participant Arab Country.

**Member States in The Arab Center :**

*The Hashemite Kingdom of Jordan*

*Republic of Sudan*

*The Saudi Arabia Kingdom*

*Republic of Iraq*

*Syrian Arab Republic*

*Egypt Arab Republic*

*State of Kuwait*

*Republic of Lebanon*

*Jamāhyria Libyan Arab Popular Socialist*

*United Arab Emirates*

*Sultanate of Oman*

*State of Qatar*

*The Kingdom of Morocco*

*People's Democratic Republic of Algeria*

ACSAD Publishes Research Papers ( P ) and Scientific reports ( R ) which are distributed Free or by exchange on request.

- SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE -

OPTIMISATION DES PARAMETRES INSTRUMENTAUX

Damas 1978

Jean-Olivier Job\*

---

The Arab Center For The Studies of Arid Zones and Dry Lands (ACSAD).

\* Office de la Recherche Scientifique et Technique ~~U.N.S.-M.I.V.~~ (ORSTOM).

## ABSORPTION ET EMISSION ATOMIQUE DANS LA FLAMME

### INTRODUCTION:

Ce fascicule a pour but de faciliter le choix des paramètres expérimentaux aux analystes débutant en Absorption Atomique. Il est particulièrement destiné aux laboratoires des sols et comprend les éléments essentiels majeurs qui sont couramment déterminés dans les sols.

Les réglages indiqués permettent soit d'optimiser les conditions expérimentales pour obtenir une meilleure précision, ce qui est le but le plus souvent recherché, soit d'obtenir la meilleure sensibilité soit au contraire d'avoir une très faible sensibilité qui permet le dosage d'éléments en forte concentration.

### CONDITIONS ELEMENTAIRES:

On suppose que les conditions nécessaires à l'obtention de résultats justes sont réalisées. Ces conditions sont les suivantes:

- a) La viscosité et la teneur en acides des solutions inconnues et des solutions étalons doivent être aussi proches que possible. L'optimum d'acidité se situe entre 1 et 2% au dessus de 5% la viscosité produit des résultats non reproductibles.
- b) la mise en solution s'effectuera de préférence avec HCl, HClO<sub>4</sub>, ou HNO<sub>3</sub>. L'utilisation de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> produit un abaissement de sensibilité considérable.

- c) la solution doit être libre de particules solides en suspension qui provoqueraient une absorption non spécifique et un signal instable.
- d) la composition approximative de la solution à analyser est connue, de manière à pouvoir supprimer les interférences.

Ces conditions étant réalisées, les réglages d'optimisation peuvent être faits.

#### CONVENTIONS:

- a) On utilisera la notation p.p.m pour micro-gramme par millilitre, pour des raisons typographiques.
- b) la valeur notée  $m$  est la concentration limite pour laquelle on a une droite d'étalonnage dans les conditions de sensibilité maximum.
- c) la sensibilité notée  $s$  est la concentration en ppm donnant une déviation de 4,4 milliabsorbance (soit 1% en Absorption); les valeurs de sensibilité, limite de détection etc... sont données pour des conditions optimales, en milieu aqueux.
- d) la limite de détection, notée  $l$  est la concentration pour laquelle on obtient une déviation moyenne égale à deux fois le bruit de fond moyen lorsque l'on fait 10 mesures consécutives.
- e) la précision: c'est le rapport  $\frac{v}{M} \times 100$  ( $v$  est la variance,  $M$  la moyenne d'au moins 10 mesures faites au milieu de gamme optimale des concentrations).

- f) les paramètres expérimentaux sont données dans l'ordre chronologique des opérations manuelles - Préparation des solutions étalons, courant de lampe, stoechiométrie de flamme, hauteur du brûleur, longueur d'onde principale, longueurs d'onde secondaires, (avec fente optimum, et bandes passantes associées), les interférences, leur correction, les milieux favorables et défavorables.
- g) la sensibilité des longueurs d'ondes secondaires sont données relativement par rapport à  $S = 1$  pour la longueur d'onde principale. On donne entre parenthèses aussi le rapport de sensibilités.. par exemple: si la sensibilité à 257,54 pour l'Aluminium est 8 fois moindre que pour 309,27 on écrit  $S_{257} = 1/8$  ou  $S_{257} = 0.12$ . Il est important de noter si l'on change de raie de resonance, que les cathodes ont des fenêtres en quartz lorsqu'elles sont destinées au mesure dans l'U.V et en pyrex lorsqu'elle sont prévues pour être utilisée dans le visible.
- h) la largeur de fente conditionne la bande passante. Plus la fente est étroite, moins d'énergie parvient au photomultiplicateur, mais mieux la longueur d'onde voulue est isolée. La bande passante est donnée en n.m.
- i) on donne le rapport des débits en air,  $C_2H_2$ , et  $N_2O$ , ce n'est pas le même que le rapport des pressions. Il convient donc de vérifier que les appareils sont bien gradués en débits.
- j) aspiration: l'optimum varie suivant les appareils de 4 à 5 ml/min.

l = limite de détection.

s = sensibilité.

m = limite de linéarité de la courbe d'étalonnage.

p = précision.

PREPARATIONS DES SUPPRESSEURS D'INTERFERENCES:

- a) solution (50 gr/l soit 5%) en Sr. 152,5 gr de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissous dans un litre d'eau.  
(ou 120,6 gr de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ /l beaucoup moins intéressant à cause de  $\text{NO}_3$ ).
- b) solution de lanthane. On part de  $\text{La}_2\text{O}_3$  dissous lentement dans  $\text{HCl}$  50%. On refroidit et on complète à l'eau bidistillée. On peut partir du chlorure, (beaucoup plus coûteux que l'oxyde).

- Bibliographie générale sur l'A. Atomique:

ISAAC - KERBER, Instrumental Methods of Soils and Plant Tissue SSSA (1971) USA.

KIRKBAIGHT, JOHNSON, Application of Indirect Methods in analysis by AAS.

MITCHELL: The TALANTA 20 (5) 1973.

The Spectrochemical Analysis of Soils, Plants, and related Material. C.B of Soils.

M. PINTA: Spectrometrie d'Absorption Atomique MASSON/ORSTOM 1971.

JEANROY: Analyse totale par AA des roches, sols, mineraux, ciments après fusion au metaborate de Sr. ANALUSIS 2-(10) 1973.

WILSON a WILSON: Analytical A.A and Fluorescence Spectroscopy ELSEVIER 1975.

- Methodes indirects d'utilisation, mesure des anions:

LOEPPEAT, BRELAND, Proceedings, Soil and Crop Science Society of Florida, 32, 1973 (sur mesure de  $SO_4$ /sols par AA).

- Litterature Specifique:

Sol:

DINNIN - AN.CHEM, 47,5,97 R(1975) préparation des sols et des plantes. (revue des méthodes de plantes).

SAAS. Determination of trace elements in soils and rocks using a li-  
quid. ANALUSIS 1, (7), 1972.

Plantes:

ISAAC, JOHNSON: "Collaborative study of wet and dry ashing techniques.."  
JOAC 58 (3) (1974).

KOIRTYOHANN, AC 47, (1975)(preparation échantillons avec étuve haute fréquence).

M. PINTA: "Reference methods for the determination of Mineral Elements in Plant Material". OLEAGINEUX, 28,2, (1973) et ORSTOM.

SMITH, STOREY: "Analysis of Pecan leaves by A.A.S"  
CSSPA 2,4 (1971).

Engrais:

GEHRKE, REXROAD, ANA. CHEM. 47,5, 42R, (1975).  
Revue des methodes d'analyse des Engrais.

- ALUMINIUM -

Al  $n = 13$   $M = 26,981$   $f (Al_2O_3/Al_2) = 1,8895$   $1/f = 0.5292$

MODE:

- l'émission est plus sensible et plus stable que l'absorption.
- la flamme est la même dans les deux cas.

ABSORPTION:

solution meres

1. 1000 ppm Al : 1,0 gr Al 99,99% en ruban dissous dans 100 ml HCl conc. + 1 goutte de mercure, ajusté à 1l. ou dilué pour abaisser au maximum la concentration en Cl.
2. 0,5294 gr de Al/l donne une solution 1000 ppm en  $Al_2O_3$ .
3. composés organométalliques: Aluminium cyclohexanebutyrate.  
Ou aluminium 2 ethylhexanoate.

Lampe:

La sensibilité diminue avec le courant. La précision augmente, de 8 - 10 mA ou a le maximum de precision; à 6 - 8 mA le maximum de sensibilité.

Flamme:

La flamme est  $C_2H_2/N_2O$  stoechiometrique. C'est la seule flamme utilisable.

Hauteur de brûleur:

La mesure se fait à 5 m/m au dessus de la fente du brûleur.

Longueur d'onde principale:

309,27 - 309,28 nm (bande passante 1 nm).  $l = 0.05$  ppm  
 $s = 0.6/0.8$  ppm  $m = 60/30$  ppm  $p = 0.3\%$ .

Longueurs d'onde secondaires:

			(bande passante)
396.15	s = 0.8	(1/1.2)	0.5 nm (fente isolée dans le spectre de Al)
308.22	s = 0.7	(1/1.4)	
394.40	s = 0.5	(1/2)	
237.34	s = 0.25	(1/4)	0.5 nm
237.84	s = 0.16	(1/6)	"
257.54	s = 0.12	(1/8)	"
256.80	s = 0.08	(1/12)	"

gamme

de 0.05 à 1% pour une sensibilité s = 1 et 1 gr d'échantillon dilué à 100 ml.

Interférences:

- Pas d'interférence de Ca - Zn - Pb - Mg - P.
- légère interférence de Fe - Cl.

Correction de Interférences:

- 1- Lorsque l'on travaillera sur des échantillons riches en Fer, il faudra ajouter la même quantité de Fe aux étalons pour corriger l'effet exaltateur de Fe.
- 2- Al est légèrement ionisé en flamme chaude. On ajoute un tampon d'ionisation soit K, Cs, Cr en solution chloridrique 1%. Il est nécessaire alors de calculer les quantités à ajouter pour que la concentration de Cl soient les mêmes dans les étalons et les échantillons.

Milieus favorables:(en AA et EF)

□ - butanol - Ethanol isopropanol

Milieus défavorables: Riches en Cl<sup>-</sup> (interférence)

### EMISSION

flamme:  $C_2H_2/N_2O$  stoechiométrique riche (panache 20 à 30 m/m)

Longueur d'onde: principale 396,15 nm

l = 0,01      s = 0,5

longueur d'onde secondaire:

394,4 nm

309,3 nm

Interference: Dans les milieux riches en Ca on ne peut pas utiliser la raie 396,15 nm pour l'émission à cause de la proximité de la raie 396,80 de la qui gêne.

### BIBLIOGRAPHIE:

#### Sols:

WEGER - HOSSNA - FERRAR - JAFS 17, 1276, (1969)  
(Al extrait par solvant, détection limite 0.2 ppm)

OIEN, GJERDINGEN, AAS 22, 31, (1972)  
(Cu, Al dans extraits de sols).

BLAKEMORE, NZJAC 11, 515, (1968)  
(Aluminium assimilable).

WEGER, HOSSNER - JAFS 17, 1276, (1969).

#### Concentrations dans les milieux naturels:

Sols: de 2 à 30% en  $Al_2O_3$

Plantes: de 2 à 5000 ppm (par rapport à la matière sèche à 105<sup>0</sup>)

eaux: 0 - 5 ppm.

CALCIUM

Ca n = 20 M = 40,08 f(Cao/Ca) = 1,399 1/f = 0.714  
1 eq = 20,04 gr f(CaCO<sub>3</sub>/Ca) = 2.495 1/f = 0.401  
1 ppm = 0.05 millieq/l

Mode:

l'émission est plus stable et plus sensible que l'Absorption.  
Il y a moins d'interferences en émission.

Absorption:

Solution mères: 1000 ppm en la (soit 50 milliequivalent/l)

- a) 2,7693 gr CaCl<sub>2</sub> dans 1 l d'eau
- b) 2,4973 gr CaCO<sub>3</sub> dans minimum de HCl 10% completer pour avoir un milieu final 1,25% en HCl.
- c) composés organométalliques: Calcium 2 éthylhexanoate (2 ethylhexanoic acid, sel de calcium)(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) Co<sub>2</sub>Ca

Lampe:

La sensibilité decroit avec le courant d'excitation. Si le courant de lampe maximum est 10 mA, la meilleure sensibilité est à 6 mA et la meilleure precision à 9 mA .

flammes:

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/air (1/3,5 à 4,5 en débits) stoechiométrique ou pauvre, mais avec un débit maximum; flamme non ionisante mais avec beaucoup d'interferences.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O (1/1,5 à 1/1,8 en débits) stoechiométrique un peu moins sensible mais supprimant les interferences principales. Nécessite un tampon d'ionisation (0.1% KCl, ou KNO<sub>3</sub>, Cs etc ... pour enrichir

la flamme en électrons et réduire l'ionisation de Ca, ainsi que diminuer légèrement la température de flamme. Cette remarque est vraie pour tous les alcalins.

hauteur du brûleur:

Mesure pour flamme  $C_2H_2$ /air entre 5 et 10 m/m.

Longueur d'onde principe:

422,7 nm bande passante: 0.4 nm. à 1,0 nm

$C_2H_2$ /air s = 0.05 ppm m = 10 ppm

$C_2H_2/N_2O$  s = 0.02 ppm m = 5 ppm

Longueurs d'ondes annexes:

239,86 s = 0.01 (1/200) bande passante 0.15 nm.

zone de travail de 100 à 1000 ppm.

Interférences:

- Très fortes interférences de  $PO_4$ ,  $SO_4$ , Al, Si,  $NO_3$  que l'on supprime par la 1% s'il n'y a pas trop de Mg dans les échantillons sinon par 100 fois la concentration de Ca en Mg pour saturer tous les échantillons en Magnesium. On fera donc attention aux échantillons contenant du phosphate tricalcique, du gypse, de la dolomite.
- Pas d'interférences de K,  $NH_4$ , OH, Cl, Mg,  $CO_3$ .
- Effet depressif des acides minéraux; la concentration en acide est donc de première importance.
- Dans les milieux riches en Si et Al il est nécessaire d'opérer en flamme  $N_2O/C_2H_2$  en présence de Sr.

EMISSION:

flamme:

- $N_2O/C_2H_2$  pauvre en  $C_2H_2$  (5 m/m panache rose)
- Air/ $C_2H_2$  moins sensible.

Longueur d'onde: 422,67

$l = 0.0003$      $s = 0.003$  ppm.     $m = 5$  à  $10$  ppm.

Concentration dans les milieux naturels:

- Plantes: de 0.1 à 10%.
- eaux : potables < 150 ppm Ca
- eaux souterraines, drainages, extraits de saturation: teneurs variables de 0 à 100 meq/l.

BIBLIOGRAPHIE:

Elements Alcalins en général:

Sols: DAVID, ANA 95, 495 (1960)

(Alcalins échangeables, mesure dans  $NH_4Cl$ ).

MAC PHEE, BALL, JSFA, 18, 376 (1967).

(interférence de  $PO_4$  dans milieu acide acétique).

Ca : Sols:

ROMERO AEA 32 (½) 1973.

(interférence de  $SO_4$  sur mesure de Ca).

GOVINDARAJU:

Use of complexing agents as solvent for AA determination of Ca and Mg in silicates Applied Spectroscopy Janvier 1970.

COBALT

Co  $\lambda$  = 27 M = 58,9332 f(CoO/Co = 1,2714) 1/f = 0.7864

MODE: Absorption plus sensible qu'en émission.

ABSORPTION:

Solution mères: 1000 ppm Co.

1. 1 gr de Co métallique dilué dans 99 de HCl concentré.
2. 4,038 gr de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou 4,9379 gr de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  le plus sels possibles (sels extrêmement hygroscopiques) ou vérifie le titre par complexométrie (voir annexe).
3. ougano. métalliques: Cobalt cyclohexanebutyrate.

Lampe:

La sensibilité diminue avec le courant lentement on obtient un bon compromis entre sensibilité et précision en opérant à 50% du courant max.

Flamme:

Air/ $\text{C}_2\text{H}_2$  stoechiométrique (les plus stable)

Air/ $\text{C}_2\text{H}_2$  reductrice (le plus sensible)

Air/ $\text{C}_3\text{H}_8$  reductrice (cône brillant).

la flamme au protoxyde est la meilleure pour les deux modes AA et EF.

Longueur d'onde principale:

240,73 nm fente minimum possible. (la bande passante ne doit pas dépasser 0.3 nm).

$s = 0.1$  d100 = 1,5 m = 5 ppm.

Autres longueurs d'ondes:                    gamme

242,49 nm s.r = 0.8 (1/1,3) de 2 à 50 ppm  
241,16 nm s.r = 0.5 (1/2)  
252,14 nm s.r = 0.3 (1/3)  
243,58 nm s.r = 0.3 (1/3)  
304,40 nm s.r = 0.08 (1/10) bande 0.5 nm  
352,69 nm s.r = 0.06 (1/15) de 100 à 2000 ppm  
346,58 nm s.r = 0.03 (1/40) bande 0.15 nm  
341,26 nm s.r = 0.03 (1/40) bande 0.15 nm  
347,40 nm s.r = 0.02 (1/50) bande 0.15 nm  
301,76 nm s.r = 0.01 (1/100)  
391,0 nm s.r = 0.005 (1/200) bande 0.5 nm.

Interférences:

- Pas d'interférences notables, sauf en milieu très concentré en Fe, Ni, Cr (1500 ppm de Ni diminue le signal de 50%).

Milieus favorables:

ou double la sensibilité en opérant dans un milieu 70% isopropanol/eau. à 240,73 nm.

Particularités:

La stabilité aux faibles concentrations est mauvaise, et dépend beaucoup des conditions de flamme que l'on aura soin d'ajuster en conséquence.

Emission:

Longueur d'onde:                    = 345,35

Flamme:

Air/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> préférable  
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O pauvre (panache 2 m/m épaisseur)

on n'obtient pas une meilleure sensibilité avec le protoxyde qu'avec le propane. Cette dernière flamme est à déconseiller, parcequ'elle est difficile à maintenir pauvre.

Concentration dans les milieux naturels:

- Sols non miniers 1 à 40 ppm (moyenne 5 ppm) sols miniers 0 à 2%.
- Plantes (sur sols non miniers) 0.01 à 1 ppm, sols miniers: très variable.
- eaux naturelles: inférieure à 1 ppm.

Bibliographie:

généralités sur les éléments de transition:

CHAO, SANZOLONE - Journal of Research of the US. Geological Survey. 1, (6), 1973.

GALLO, BATAGLIA, in: BRAGANTIA 30, (1971) (sur détermination de Fe, Mn, Zn, Cu dans les plantes, par voie humide).

KINRADE, VANLOON: Solvent extraction for use with F.A.A.S. AC 46, 13, (1974).

- CUIVRE -

n = 59    M = 63,546    f (Cu<sub>0</sub>/eu) = 1,251    1/f = 0.798

MODE:

ABSORPTION:

solutions mères: 1000 ppm Cu

- 1- 1,000 gr de Cu dissous dans 3 ml HNO<sub>3</sub> conc froid.
- 2- 3,929 gr de CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O dans H<sub>2</sub>O
- 3- 3,798 gr de Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O.
- 4- composés organométalliques: cyclohexanebutyrate de Cu.

Lampe:

Courant maximum 5 - 7 mA. optimum 4 mA. sensibilité max. 2 - 4 mA; précision maximum 4 - 5 mA.

Flamme:

Air/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> stochiométrique.

Air/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> pauvre.

Air/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> la plus sensible.

Hauteur du brûleur:

11 m/m en flamme stochiométrique.

Longueur d'onde principale: 324,75 nm

l = 0.006    a = 0.06    d100 = 1 ppm    m = 4 - 6 p/ml.

Autres longueurs d'onde:

	<u>sensibilité relative</u>	<u>bande passante</u>	<u>gamme</u>
327,4 nm	sr = 1/2	0.5 nm	1 - 50 ppm
217,89 nm	sr = 1/5	0.3 nm	
218,2 nm	sr = 1/5	0.3 nm	
216,51 nm	sr = 1/6	0.3 nm	
222,5 nm	sr de 1/10 à 1/20	0.15nm	
249,22 nm	sr = 1/100	0.5 nm	
244,16 nm	sr = 1/300	1 nm	

Interférences:

- Peu d'interférence, sinon avec un rapport Zn/Cu trop grand.
- Les mesures sont très stables. C'est l'élément le plus facile à mesurer en Absorption Atomique.

EMISSION:

Longueur d'onde:

327,40 nm (sensibilité maximum).

324,78 nm (moins sensible).

Les deux fentes doivent être utilisées avec une fente minimum, une photomultiplication maximum; une flamme  $N_2O/C_2H_2$  pauvre (panache 8 m/m).

On peut utiliser une flamme Air/ $C_2H_2$  avec une sensibilité réduite.

Concentrations moyennes:

Sols non miniers: 2 - 200 ppm.

plantes: 1 - 25 ppm.

eaux : teneur maxi eaux potables 1 ppm.

Bibliographie:

Cu dans les engrais:

BEAMISH & A1, TALANTA, 16, 1 (1969)

KIRKBRIGHT, SMITH, ANALYST, 92, 411 (1967).

AUMC - JOVANOVIC - SPECTROCHIMICA ACTA, 258, 405 (1970).

- FER -

Fe  $n = 26$   $M = 55,847$   $f(Fe_2O_3/Fe_2) = 1,429$   $1/f = 0,699$   
 $f(FeO/Fe) = 1,286$   $1/f = 0,7773$

MODE:

ABSORPTION: A) 1000 ppm en Fe:

1- 1,000 gr de Fe pur dans 5 ml HCl conc + quelques gouttes  $HNO_3$  - Ajuster à 1l.

2- 7,021 gr  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O/1$ .

3- 4,840  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ .

A conserver dans des flacons de polythène à l'abri de la lumière.

Lampe:

Le courant de lampe peut être ajusté de 7 à 15 mA. sensibilité opt. 7 - 10 mA; précision opt.: 12 - 15 mA.

Flamme:

La seule flamme utilisée est  $C_2H_2$ /air pauvre (juste à disparition du bandeau jaune).

Longueur d'onde principale: 248,33 nm.

l = 0.01 ppm    s = 0.1 ppm    m = 5 - 8 ppm

le fer est un élément peu sensible.

Autres longueurs d'ondes:

Le fer est l'élément qui possède le plus de longueurs d'ondes.

248,81    sr 1/2

252,21    sr 1/2

271,90    sr 1/3 fente large possible

302,06    sr 1/4

252,74    sr 1/5

371,99    sr 1/8 (raie très stable à utiliser avec une fente fine  
(b.p 0.3 nm).

269,69    sr 1/9

385,99    sr 1/12 bande passante 0.3 nm (doublet - resonance).

344,06    sr 1/100

392,03    sr 1/250 bande passante 0.3 nm.

Interférences:

- Les interférences gênant la mesure du fer dependent beaucoup des conditions experimentales. Interférences de Si et  $PO_4$  importantes en flamme  $C_2H_2$ /air que l'on diminue, au prix d'une perte

de sensibilité en augmentant la température (flamme oxydante).  
On peut réduire l'effet de Si en ajoutant 0.2% de  $\text{CaCl}_2$  comme  
étalon interne ou en opérant en flamme  $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$

- Pas d'interférence de 3000 ppm de K, Ca, de 1000 ppm de Na, Mg,  $\text{SO}_4$ , Cl, métaux de transition.

#### EMISSION:

Longueur d'onde 371,99 flamme  $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$  pauvre (panache rose de  
5 m/m). On opère en fente minimum et avec la plus grande photo-  
multiplication compatible avec la stabilité.

Le fer émet de façon continue à partir de 520 nm jusqu'à 600 nm.  
(spectre de flamme d'émission de Fe et FeO).

#### Concentration dans le milieu naturels:

Sols : toute concentrations de 0.1 à 70% en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Plantes : 20 - 500 ppm (et même jusqu'à 2000 pour plantes sur  
sols ferrallitiques).

eaux : limite supérieure de potabilité à peu près 0.5 ppm en  
Fe.

#### Bibliographie:

BLAKEMORE, NZJAC 11, 515, (1957).

(Fe assimilable extrait par ammonium oxalate/acide oxalique).

MAC LEAN, HALSTEAD, CJSS 49, 327 (1969).

- POTASSIUM -

$n = 19$      $NT = 39,102$      $f(K_2O/K_2) = 1,204$      $1/f = 0.830$   
1 meq = 39,102 milligramme.

MODE:

Le seul avantage de l'absorption sur l'émission est de pouvoir travailler à 404,4 nm et de donner une sensibilité très réduite sans pour autant supprimer les interférences.

ABSORPTION ATOMIQUE:

Solutions mères: 1000 ppm de K

- 1- 1,907 gr de KCl séché à 105° dans 1 l. c'est la meilleure manière.
- 2- 2,586 gr de KNO<sub>3</sub> séché à 105° dans 1 l.
- 3- Etalons organo-métalliques: Cyclohexane butyrate de K.  
 $C_6H_4(CH_2)_3COOK$ .

Lampe:

La précision maximum se situe un peu en dessous du courant de lampe admissible. La sensibilité maximum à 50% de cette même valeur à peu près.

Flamme:

Les meilleures flammes sont dans l'ordre:

$C_4H_{10}$ /air : (brûleur cylindrique) interférences nulles.

$C_3H_8$ /air : interférences faibles.

$C_2H_2$ /air : (pauvre) interférences importantes.

Longueur d'onde principale: 766,5 nm. (raie de resonance).

l = 0.002 ppm    s = 0.05 ppm    d100 = 0.5    m = 2 ppm  
(flamme butane/air).

Longueur d'ondes auxilliaires: bande passante

769,9    sr = 1/2            (1 nm) raie de resonance.  
404,41   sr = 1/200        (0.4 nm).  
404,72   doublet

Interférences:

Il y a interference de tous les éléments facilement ionisable, Na, Rb, Ca, il faut donc ajouter un tampon d'ionisation 0.1% de Cs, ou Sr par exemple et travailler à température minimum. (attention le Sr ne peut être utilisé si on a du sulfate à cause de la précipitation du sulfate de Sr.).

Milieus favorables:

Butanol 4% dans l'eau.

Particularité:

Le potassium est l'élément émettant et absorbant à la longueur d'onde la plus élevée. En général la sensibilité maximum des photomultiplicateurs se situe dans une zone de longueur d'onde plus faibles pour se situer dans la zone optimale de tous les éléments. Il est nécessaire lorsque l'on veut avoir la sensibilité maximum de changer de photomultiplicateur.

EMISSION:

Flamme:

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/air : flamme très bleue.

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/air : flamme très bleue.

La hauteur de mesure est 10 m/m minimum au dessus de la fente du brûleur; on utilise une fente fine et un maximum d'amplification. (la hauteur dépend de chaque brûleur et peut aller jusqu'à 25 m/m).

Concentration dans les milieux naturels:

Sols : 0.1 à 5% en  $K_2O$ .

Plantes : 0.2 - 10%.

eaux naturelles : 5 - 15 ppm (eaux de surface).

extraits saturés de sols : 0 - 10 meq/l.

BIBLIOGRAPHIE:

THORPE, JAGAC 56, 1, (1973).

(Détermination directe de K dans engrais par raie secondaire).

- MAGNESIUM -

Mg  $\alpha = 12$   $A = 24,305$   $f(\text{Mg } \alpha/\text{Mg}) = 1,658$   $1/f(\text{Mg}/\text{Mg}\alpha) = 0.603.$

MODE:

ABSORPTION: 1000 ppm Mg.

Solution mère

- 1,000 gr de ruban dissous dans 7 ml HCl conc. ajusté 1 l.
- 3,916 gr de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (l. d'eau).
- composés organique: n'importe quel organomagnésien.

Lampe:

courant maximum faible 4 mA. le maximum de précision est au courant maximum. le maximum de sensibilité à 50% du courant max.

Flamme:

- 1)  $\text{C}_2\text{H}_2$ /air reductrice (riche).
- 2)  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$  (1/1,25) stochiométrique.

Hauteur du brûleur: 8 à 10 m/m.

Longueur d'onde principale:

285,21 nm avec une fente moyenne (bande passante 0.1 nm).  
 $s = 0.05$  ppm  $m = 0.4$  ppm  $d100 = 0.1$  ppm.

Longueurs d'onde secondaires:

202,58 nm  $sr = 1/25$  bande passante 0.8 nm  
279,58 nm  $sr = 1/100$  (raie de l'ion.).

Interférences:

- a) Depression due à l'Aluminium, les phosphates, le chlore, le Soufre. Cet effet est annihilé par La 0.1% sous forme de chlorure ou Sr.

b) effet exaltateur de l'ion acétique et des alcalins.

c) interférences variables de Cu, Ti, Fe, Al.

on opère un flamme  $C_2H_2$ /air:

on ajoutera La 1% pour corriger les effets de d) et Sr 1% pour corriger ceux de b). On fera particulièrement attention au dosage du Magnesium échangeable qui se fait souvent en milieu acetate concentré (1N) il faudra alors préparer les solutions étalons en milieu acétique.

On peut opérer en flamme  $N_2O/C_2H_2$ . On diminue ainsi notablement les interférences.

On peut utiliser la bande 279,55 si on a beaucoup de Mg et peu d'éléments alcalins facilement ionisables. C'est la raie d'ionisation, à utiliser en flamme protoxyde et sans tampon d'ionisation évidemment.

Milieus favorables: Acetone, Acide Acétique.

#### EMISSION:

#### Flamme:

$C_2H_2/N_2O$  pauvre; mesure à 285,21 nm pas d'avantage sur l'absorption.

#### Concentration dans les milieux naturels:

- Plantes : 0.05 à 2%.
- extraits de sols: 0 à 100 meq/l.
- limite de potabilité : 125 ppm en l'absence de  $SO_4$   
30 ppm en présence de 250 ppm de  $SO_4$ .

#### BIBLIOGRAPHIE:

FAITHFULL, LABORATORY PRACTICE, 23, (4), (1974)  
(Mg dans plantes : interférences en flamme  $N_2O/C_2H_2$ ).

- MANGANESE -

Mn  $n = 12$   $A = 54,9380$   $f(\text{MnO}/\text{Mn}) = 1,2912$   $1/f = 0,7444$   
 $f(\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}) = 1,4368$   $1/f = 0,6960.$

MODE:

ABSORPTION:

Solutions étalons: 1000 ppm Mn:

- 3,607 gr  $\text{MnCl}_2$  ou 3,076 gr  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dilué à 1 l directement avec de l'eau.
- 1,000 gr de Mn métallique dans HCl conc.
- composé organométalliques. Manganèse cyclohexanebutyrate.

Lampe:

La sensibilité varie peu avec le courant d'excitation de lampe. On travaillera donc au courant donnant la meilleure précision (80% du courant max.).

Flamme:

$\text{C}_2\text{H}_2$ /air reductrice: meilleure sensibilité

$\text{C}_2\text{H}_2$ /air oxydante : meilleure précision

$\text{C}_3\text{H}_8$ /air:meilleure stabilité (perte de sensibilité négligeable).

$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$  pauvre (Panache 5 m/m) à utiliser pour la bande 403,08 nm. (mesure à 10 m/m au dessus du brûleur).

Hauteur du brûleur: 5 à 8 mm en flamme  $\text{C}_2\text{H}_2$ /air oxydante

- Longueur d'onde principale:

279,48 fente minimum pour séparer de 279,83 et 280,11.

Cette raie est à éviter si on ne dispose pas d'un monochromateur très dispersif.

Longueurs d'onde secondaires:

403,08 sr 1/20 fente large possible.

321,70 sr 1/2000

la raie 403,08 est isolée et peut-être utilisée avec une fente large et donc un monochromateur peu dispersif).

Interférences:

- Silicium même en faibles concentrations (correction par 50 à 1000 ppm de Ca).
- Phosphates, perchlorates, métaux de transition, en flamme réductrice seulement.
- Pas d'interférence de 1000 ppm de Na/K/Ca/Mg d'où l'inutilité d'ajouter La si la concentration en alcalins est inférieure à 1000 ppm.

Concentration dans les milieux naturels:

Sols neutres : 0 - 1% en MnO

Plantes : 5 - 5000 ppm.

eaux de surface; inférieure à 0.05 ppm. limite de potabilité  
0.1 ppm.

BIBLIOGRAPHIE:

FACCHINETTI, GRASSI. AGROCHIMICA 17, (5), (1973)  
(Mn, Co, Zn, assimilable).

NADIRSHAW, MUNEMOR; ACA 50, 5, (1970)  
(sur Mn échangeable).

SMITH, SCHRENK, AOAC 55, 4 (1972)  
(Mn et Zn échangeables, méthodes officielles).

- SODIUM -

Na  $n = 11$   $A = 22,9898$   $f(\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}) = 1.3479$   $1/f = 0.7418$   
23 mgr = 1 meq. 1 ppm = 0.0434 meq/l.

MODE:

ABSORPTION: 1000 ppm Na:

2,5420 gr NaCl, séché à  $120^\circ$ , dilué à 1 l.

20 meq/l Na:

1,1714 gr NaCl dilué à 1 l.

organométallique: cyclohexanebutyrate de sodium.

Lampe:

On travaille au maximum d'intensité possible pour avoir une meilleure stabilité, la sensibilité ne diminue pas quand on augmente le courant.

Flamme:

$\text{C}_3\text{H}_8$ /air maximum de sensibilité - Pas d'interférence d'alcalins.

$\text{C}_2\text{H}_2$ /air pauvre (1/5,5) moins sensible, moins stable.

Longueur d'onde principale: 589,00 fente fine.

l = 0.001 s = 0.005 ppm m = 1 ppm.

Longueur d'onde secondaires:

589,59 sr 1/2 fente fine résonance.

589,0 + 589,59 sr 1/1,2 fente large (bande passante 0.6 nm) résonance.

330,2 sr 1/300 fente très fine

330,3 sr 1/300 fente très fine.

Interférences:

Peu d'interférences d'origine aux autres éléments, sauf par de fortes concentrations de  $SO_4$  ou Cl. L'effet des alcalins est supprimé en ajoutant 1000 ppm de Cs. (ou Li ou K) on évite ainsi des mesures par excès d'origine au grand nombre de détections dans la flamme.

Milieux favorables:

6% n butanol dans l'eau.

EMISSION:

Flamme:

$C_3H_8$ /air pauvre hauteur de mesure minimum.

Longueur d'onde:

589,00 fente minimum.

Remarque:

Contrairement à K on a plus d'interférences en émission qu'en absorption. Fe, Ca sont exaltateurs, un grand excès de Ca donne un bruit de fond important dû à la proximité des bandes de Ca  $(HO)_2$ . On ne peut pas travailler avec La qui a une raie à 589,3 (faible intensité).

Concentration dans les milieux naturels:

Sols : concentrations de 0 à 500 meq/l dans l'extrait saturé.  
Plantes : de 0.01 à 5%.  
eaux : variables.

- SILICIUM -

Si  $n = 14$   $A = 28,086$   $f(\text{SiO}_2/\text{Si}) = 2.1393$   $1/f = 0.4674$

MODES:

ABSORPTION:

Solution mère: 1000 ppm Si.

- 117,86 g  $\text{SiO}_2$ ,  $12\text{WO}_3$ ,  $26 \text{H}_2\text{O}$  1/litre d'eau.
- 7,552 g  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  à diluer dans l'eau chaude
- 5,00 gr de Silice dans 30 gr NaOH solide, fusion alcaline en creuset de platine, dilution à l'eau.
- composés organométallique. Octaphenylcyclotetrasiloxane.

Les solutions de métasilicate de Sodium contiennent de quantités différentes de Silice suivant leur provenance. On vérifie le titre par gravimétrie.

Lampe:

max. 15 mA. meilleure précision 12 - 15 mA. Meilleure sensibilité 7 - 11 mA.

Flamme:

La seule possible est  $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$  pauvre avec débits maximum pour éviter l'explosion.

Hauteur du brûleur:

Le Si n'absorbe que sur une hauteur très faible de flamme. Le réglage (7 à 8 mm) est capital.

Longueur d'onde principale: 251,61 nm.

$s = 1,5 \text{ ppm}$   $d100 = 30 \text{ ppm}$   $m = 150 \text{ ppm}$ .

Longueurs d'ondes secondaires:

250,69	s.r	1/2,5
251,43	s.r	1/3
252,85	s.r	1/4
252,41	s.r	1/5
221,67	s.r.	1/5
221,09	s.r	1/10

Interferences:

- Les acides HF, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> donnent une dépression du signal
- la présence d'un élément facilement ionisable donne une exaltation. On utilise, une tampon 0.1% d'un chlorure alcalin en présence de Na, K, Mg en quantité importante.

Emission:

251,61 fente fine, flamme N<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> stochiométrique (15 m/m de panache) hauteur de mesure 8 m/m.

Concentration dans les milieux naturels:

Plantes 0.01 à 5%.

eaux : limite de potabilité 25 ppm en SiO<sub>2</sub>.

Bibliographie:

LERVER, TIKHMIROVA. DOCHVONEDENIE, 12, 1973.

(SiO<sub>2</sub> total après fusion métaborate sodium/carbonate sodium).

Zn.  $n = 30$   $A = 65,37$   $f(\text{ZnO}/\text{Zn}) = 1,2447$   $1/f = 0.803$

MODE:

ABSORPTION:

- solutions mères. 1000 ppm Zn:
- 1,000 gr Zn dans 3 ml HCl conc. (ou 30 ml HCl 50%).
- 1,245 gr ZnO humidifié et transformés en chlorure par addition de HCl dilué.
- organométallique: cyclohexanebutyrate de Zn.

Lampe:

La sensibilité diminue rapidement avec le courant d'excitation de la lampe. Si l'intensité max. est 10 mA on opère à 5 mA pour sensibilité maximum et 8 mA pour le maximum de précision.

Flamme:

- $\text{C}_2\text{H}_2/\text{air}$ : riche, hauteur 6 m/m au-dessus du brûleur.
- $\text{C}_3\text{H}_8/\text{air}$ : la flamme absorbe également.

Longueur d'onde principale:

213,86 nm fente minimum (à cause de la proximité de la raie 213,6 de Cu)  
 $s = 0.02$  ppm  $d100 = 0.5$  ppm  $m = 1$  ppm  
(milieu isopropanol 50% dans flamme  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{air}$ ).

Longueurs d'onde secondaires:

307,6 nm SR 1/8000.

Milieus favorables:

50% isopropanol/eau.

Interferences:

- Le plus importante est celle de  $\text{SO}_4$  à partir de 5 ppm.
- Si et Al en quantité supérieure à 500 ppm.
- Pas d'interférence pour 1000 ppm de Alcalins; métaux de transition,  $\text{PO}_4^{--}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ .

EMISSION:

Longueur d'onde principale:

213,86 nm

- flamme  $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$
- fente minimum.
- correction de fond nécessaire.

Longueur d'onde secondaire:

307,59 SR 1/7000.

Concentration dans les milieux naturels:

- Plantes 5 - 1000 ppm
- Sols .....: de 10 à 300 ppm.
- eaux: limites de potabilité 5 ppm.

- A N N E X E S -

I - Quelques Renseignements sur les Longueurs D'ondé

1- CALIBRAGE

On utilise pour la calibration des longueurs d'ondes les raies d'emission suivantes.

Mg à 285,21 nm

Sr à 460,73 nm

Na à 589,59 nm ( $D_1$ ) et 589,00 ( $D_2$ ) ( Doublet  $3S_{1/2} - 3P_{1/2}$   
 $3S_{1/2} - 3P_{3/2}$ )

Li à 670,78 nm ( Transition  $2S_{1/2} - 2p_{3/2,1/2}$  )

K à 766,49 nm et 769,90 nm ( Doublet  $4S_{1/2} - 4P_{3/2}$  et  $4S_{1/2} - 4P_{1/2}$ )

Cs à 852,11 nm ( Transition  $6S_{1/2} - 6P_{3/2}$  )

2- Pouvoir dispersif du Monochromateur.

Si on dispose d'un balayage des longueurs d'ondes, on pourra à l'aide d'un enregistrement graphique avoir une idee du pouvoir separateur pour une fente donnee et pour toute l'etendue du speetre.

Si non on essaic de voir si on peut separer manuellement des raies voisines. Par exemple:

Mn	279,83 et 280,11	difference :	0.28 nm
K	404,41 et 404,72	=	0.32 nm
Mn	279,83 et 279,83	=	0.35 nm
Fe	248,33 et 248,82	=	0.49 nm
Na	589,0 et 589,59	=	0.59 nm

### 3- Limite De Resolution:

On la mesure a egale distance du minimum du pic et de la ligne de base ( bruit de fond) . Si de est la bande passante pour une fente  $f$  , deux raies de longour d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  seront separees si:

$$(\lambda_2 - \lambda_1) \text{ est superieur à } dc/2.$$

Il faut donc choisir un monochromateur aussi dispersif que possible si on veut isoler des raies voisines. Un arrive à des bandes passantes de 0.04 nm ( donnees constructeur) ou choisira pour un appareil donné la fente maximum qui correspond a la resolution d'une seule raie. On a ainsi un bruit de fond minimum et une plage de Linearité maximum.

### 4- Correction De Fond.

En dessous de 300 nm les molecules libres et les particules diverses absorbent ou dispersent une partie de la lumiere incidente fournie par la cathode. La raie de resonance apparait donc plus absorbee qu'elle ne l'est par la population d'atomes Libres et les mesures sont surestimees. On utilise donc une correction en mesurant absorption subie par une lampe au Deuteriom emettant un fond continu, qui sur le même trajet optique subit la même absorption non spécifique.

Les seuls elements pour les quels cette correction est neccsnaire, parmi ceux qui ont ete etudies ici sant:

Fe à 240,3	Co à 240,7
Mg à 281,2	Si à 251,6
	Zn à 213,9

Si on ne dispose pas de correction de fond, on peut egaliser les matriees des echantillons et des etalons ce qui n'est possible que pour un nombre suffisant d'echantillons homogenes.

Une autre possibilité consiste à faire une mesure à  $\lambda_1$  sur une raie absorbante, et ensuite une seconde, sur une raie non absorbante de cet élément à  $\lambda_2$ . On fait ensuite la différence entre les deux mesures ce qui élimine l'absorption non spécifique. Il faut pour que cette correction soit juste, que:

- ( $\lambda_2 - \lambda_1$ ) soit inférieur à 2 nm (par exemple Co  $\lambda_1 = 240,7$  et  $\lambda_2 = 238,8$ ).
- que l'on dispose d'un spectre d'émission de la lampe utilisée.

#### 5. Couleurs fondamentales dans le visible:

Violet fond. 410 nm plage violette 400 à 424 nm  
vert fond. 520 nm plage violette 491 à 575 nm  
jaune fond. 600 nm plage violette 585 à 647 nm  
rouge fond. 650 nm plage violette 647 à 700 nm

#### 6. Echelles des longueurs d'onde. (1 nm = $10^{-9}$ m)

Rayons cosmiques:  $5 \times 10^{-5}$  nm un proche: 100 - 300 nm  
rayons gamma :  $5 \times 10^{-3}$  à 0,14 nm visible: 400 - 700 nm  
rayons x :  $10^{-2}$  à 10 nm. Infra-rouge: supérieur à 700 nm.  
UV lointain : 50 à 100 nm.

## II- QUELQUES RENSEIGNEMENTS SUR LES GAZ ET LES FLAMMES.

### 1. Code des couleurs:

On donne dans le tableau I les renseignements suivants:

- a. nature du gaz.
- b. couleur conventionnelle (ogive des bouteilles et canalisations)
- c. le type de raccord de sortie de bouteille (NF) et son diamètre (m/m).
- d. le type de filletage (male, femelle), le sens (droit, ou gauche); le pas du filletage de sortie de bouteille.

Tableau 1: Detendeurs spécifiques a chaque gaz.

a	b	c	d	e
Acetylene dissous	Brun clair	H - 22,91	F - gauche	1,814
Protoxyde d'Azote	Bleu roi	G - 26,0	F - droit	1,5
Hydrogène	Rouge (HD)	E - 21,7	M - gauche	1,814
Air comprimé	Marqué air	O - 30,0	M - droit	1,75

2. Notes sur l'acetylene:

Les raccords en cuivre sont a prohiber le laiton (teneur en Cu inf. à 70%) est utilisable. L'ideal est l'acier inox, les bouteilles seront changées des que la pression de sortie est inférieure à  $5 \text{ kg/cm}^3$ . la pression après detente doit être comprise entre 2 et  $2,5 \text{ kg/cm}^3$ .

3. Note sur l'air comprimé:

l'utilisation d'air comprimé sec en bouteille n'est justifiable que pour des essais de courte durée (bruit de fond de flamme par exemple) la pression après première detente sera de 4 à  $5 \text{ kg/cm}^3$ .

4. Température de flammes:

titre indicatif, on donne les températures de flamme maximum, en degré centigrade, à 2 m/m au-dessus du cône bleu, dans prechauffage, pour une teneur en combustible donnée. (Mavrodineanu et Boiteux. "l'analyse spectrale quantitative dans la flamme - ORSTOM - 1954).

5. Aspects de flamme:

a. air - acetylene

- oxydante, pauvre en combustible elle est chaude et bleu clair
- Stoechiométrique: elle est bleue a la base avec une frange jaune.
- Réductrice: elle est froide, jaune sur toute sa hauteur.

b. protoxyde - acetylene:

- elle n'est utilisable que stoechiométrique ou riche en combustible, a cause des dangers de retour de flamme dûe à la grande vitesse de combustion.

6. Energies d'ionisation et de resonance des principaux éléments

(l'énergie de resonance est donnée entre parenthèse, l'énergie donnée ensuite est celle de première ionisation. (unités: eV).

Cs (1,38) - 3,87	- Elements facilement ionisables chaque élément peut servir de tampon d'ionisation pour ceux situés au dessous de lui dans ce tableau.
K (1,61) - 4,32	
Na (2,10) - 5,11	
Ba (2,24) - 5,19	
Li (1,85) - 5,36	- utilisées comme tampons spectraux et supprimeurs d'interférences chimiques
La (1,64) - 5,59	
Sr (2,69) - 5,67	
Al (3,14) - 5,96	- éléments plus sensibles en flamme $N_2O/C_2H_2$
Ca (2,93) - 6,09	
Cr (2,89) - 6,64	Ca ionisable en flamme protoxyde, necessite un tampon d'ionisation.
Mn (3,07) - 7,39	- Elements déterminables en flamme Air/ $C_2H_2$ Mg necessite un tampon d'ionisation (sauf à la raie 279,55 qui est celle de l'ion I.).
Mg (4,34) - 7,61	
Cu (3,79) - 7,68	
Fe (3,21) - 7,83	
Co (3,57) - 7,81	
Si (4,92) - 8,08	- Elements non ionisables dans les flammes usuelles
Zn (4,03) - 9,36	
Hg 10,38	- Elements déterminables sous formes d'hydrures.
As 10,5	
F (13) - 17,4	- Element ayant la plus forte énergie d'ionisation (Ne peut pas être analysé par la flamme).

- Hy = 10,38                    Elements déterminables sous formes d'hydrures.  
AS = 10,5
- F (13) = 17,4                Element ayant la plus forte énergie d'ionisation  
ne peut être déterminé par analyse dans la  
flamme.

III - QUELQUES RENSEIGNEMENTS SUR LA LOI DE LAMBERT - BEER

1. Expression:

On appellera:

- a. le coefficient d'absorption molaire
  - b. la longueur du chemin optique dans la flamme (supposée homogène)
  - c. la concentration dans la flamme.
- $I_0$ , l'intensité incidente /  $I$  = Intensité transmise.

Loi de Lambert-Beer:

$$\lg I_0/I = abc \quad I_0/I = \text{Transmission}$$

a b étant constant pour une longueur d'onde donnée, un élément donné et un chemin optique donné, on en déduit que  $\lg I_0/I$ , appelé absorbance est proportionnel à la concentration, ceci n'est vrai qu'aux faibles concentrations, pour une plage de longueur d'onde minimum - (fente minimum).

Si  $(I_0 - I) \times 100/I_0$  est le pourcentage d'absorption, noté A% on aura le tableau de correspondance:

<u>% Absorption</u>	<u>Milliabsorbance</u>	<u>% Absorption</u>	<u>Milliabsorbance</u>
1	4,4	90	1000
5	22,2	95	1301
10	45,7	96	1398
20	96,9	97	1523
30	155	98	1699
40	222	99	2000
50	301	99,9	3000
75	702	99,99	4000
85	823		

2. Méthode des ajouts dosés:

La méthode consiste à supprimer les effets de matrice, donc les interférences qui lui sont liées, de la manière suivante:

- soit  $x$  la concentration inconnue en élément E

a. A un volume  $v$  de solution inconnue on ajoute un même volume  $v$  de solution étalon de concentration  $a$  en élément à mesurer. E, soit  $d_1$  la lecture obtenue en milliabsorbance.

b. On répète l'opération sur un autre volume  $v$  de sol. inconnue en y ajoutant cette fois une solution étalon de concentration double, ( $2a$ ). Soit  $d_2$  la lecture en milliabsorbance. Si on se place dans les conditions où la loi de Lambert-Beer est suivie, ce qui est toujours possible si  $a$  est choisi convenablement, on a :

$$d_1/d_2 = (x + a)/(x + 2a) \text{ d'où on tire } x$$

On peut opérer graphiquement, le zéro étant ajusté avec la solution inconnue diluée deux fois - (avec la matrice de la solution étalon E).

IV- QUELQUES RENSEIGNEMENTS SUR LA PRECISION DES MESURES.

Le tableau suivant donne pour chaque élément les résultats d'analyse faits par absorption-Atomique, en utilisant des réglages expérimentaux similaires, par un nombre  $n$  de laboratoires:

Elément	$n$	moyenne $m$	écart type $n$	$s/m \times 100$
Al	12	0,54	0.06	10
Ca	15	12,67	0.44	5
Cu	19	0.119	0.03	2.5
Fe	3	0.390	0.026	7
Li	18	0.484	0.025	5
Mg	18	2.1	0.32	15
Mn	18	0.3	0.045	15
K	15	0.8	0.011	1.5
K	15	4,8	0.726	15
Na	15	25,53	0.56	2
Zn	19	0.112	0.028	25

à titre de comparaison, la mesure de la conductivité électrique d'une eau, qui ne nécessite qu'un minimum de manipulation et un appareillage simple et sûr, donne pour une eau de 100 à 1000 micro mhos un rapport s/m de 1,4%.

Tableau tiré de: techniques of water resources investigations.  
US GEOL. Survey Book N- 5 - (Brown - Dkougstab - Fiehmann).

المركز العربي لدراسات المناطق الجافة والأراضي القاحلة  
( أكساد )

ص.ب ٢٤٤٠ دمشق - سورية

برقياً : أكساد - دمشق هاتف ١١١٧١٨

١١١٩١٣

أنشئ في نطاق جامعة الدول العربية وأشر عمله بتاريخ  
س ١٩٧١/٩/٢٥ . له شخصية اعتبارية وميزانية مستقلة .

مركزه - مدينة دمشق - سورية ، وله أن ينشئ فروعاً  
في الدول العربية .

يهدف إلى القيام بدراسات اقليمية تتعلق بالمناطق الجافة  
بالدول العربية ومنها دراسات الموارد المائية السطحية  
والجوفية والأراضي والبيئة النباتية والثروة الحيوانية بقصد  
تحسين استغلالها ، إضافة إلى تدريب الفنيين وتبادل الخبرات  
بين البلاد العربية . ويتعاون المركز مع المنظمات العربية  
والدولية .

له مدير عام متفرغ .

يتألف مجلس الإدارة من ممثل عن كل دولة عضو في المركز  
العربي ويرسم السياسة العامة ويقر الموازنة .

الدول الأعضاء في المركز العربي  
حتى تاريخه :

المملكة الأردنية الهاشمية

جمهورية السودان الديمقراطية

المملكة العربية السعودية

الجمهورية العراقية

الجمهورية العربية السورية

جمهورية مصر العربية

دولة الكويت

الجمهورية اللبنانية

الجمهورية العربية الليبية الشعبية الاشتراكية

دولة الامارات العربية المتحدة

سلطنة عمان

دولة قطر

المملكة المغربية

جمهورية الجزائر الديمقراطية الشعبية

يصدر المركز نشرات ( ن ) وتقارير علمية ( ت ) توزع مجاناً  
عند الطلب وبطريقة التبادل .

